

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53-21265

⑪Int. Cl.²
C 08 J 9/04識別記号
108⑫日本分類
25(5) H 502.24

7311-37

⑬公開 昭和53年(1978)2月27日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭塩素化高密度ポリエチレンフォーム

⑮特 願 昭52-94267

⑯出 願 昭52(1977)8月8日

優先権主張 ⑰1976年8月9日⑯アメリカ合衆国
⑰713010⑱發明者 ブレントン・サムエル・コイネ
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ

ドランド・ギブソン3112

ザ・ダウ・ケミカル・コンパニ

-

アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド・アボット・ロード20
30

⑲代理 人 弁理士 渡村皓 外3名

明細書

1. 発明の名称

塩素化高密度ポリエチレンフォーム

2. 特許請求の範囲

(1) 热的に分解可能な化学発泡剤と2.5ないし4.0%の化学的に結合した塩素を含有をしてASTM試験第790番、方法1、手順1によつて測定して2.5%において1.6.000 psi (<1050 kg/cm²)よりも少ない曲げ弹性率を有する塩素化高密度ポリエチレンとの混合物を。その混合物の温度を化学発泡剤の分解温度以下に保持する間に、2.5ないし1.0メガラードの電熱線で照射をしてその後その混合物を1.5.0ないし3.5.0%の温度に保持した低熱媒体と接触させることを特徴とする塩素化高密度ポリエチレンから交叉結合した、閉鎖細胞のフォームを造る方法。

(2) 混合物が2.5ないし6.0メガラードで照射されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 発泡剤がアソビスホスルムアミド、トリヒドロ

クノシン・トリアゾン、ヒドロゲカルボンアミドまたはヒドロカルボルテトラゾールであることを特徴とする特許請求の範囲第(2)項に記載の方法。

(4) 伝熱媒体が硝酸加里と亜硝酸ナトリウムとの複合混合物から成り約2.25%の温度に保持される媒体であることを特徴とする特許請求の範囲第(3)項に記載の方法。

(5) 化学発泡剤がアソビスホルムアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第(4)項に記載の方法。

(6) 2.5ないし4.0%の塩素を有する塩素化高密度ポリエチレンから誘導されるフォームでそしてASTM試験第790番、方法1、手順1によつて測定して1.5.000 psi (<1050 kg/cm²)よりも少ない曲げ弹性率を有し、そのフォームは0.03ないし2.0%の細胞寸法、2.5ないし5.0 psi (<10ないし800 g/cm²)の密度、3.0ないし6.000 psi (2.1ないし4.8 kg/cm²)の引張り強さ、および2.0ないし8.0%の引張り伸び率を有することを特徴とする交叉結合した、軟質

で、可塑性で、閉鎖細胞の塩素化高密度ポリエチレンフォーム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は交叉結合した、軟質で、可塑性で、閉鎖細胞の塩素化高密度ポリエチレンのフォームおよびそのようなフォームを造る方法に関するものである。

特許第1,769,861号に該当する米国特許第5,819,546号は塩素化高密度ポリエチレン、有機過酸化交叉結合剤および発泡剤の混合物の加熱による塩素化ポリエチレンフォームの調製を開示する。そのようなフォームは軟質で、可塑性のピュルフォームが利用される適用に対しては不十分であることが指摘した。

本発明に従えば、熱的に分解可能な化学発泡剤と、25ないし48%の化学的に結合した塩素を含有しそしてABT2M試験第790番、方法1、手順Aによって測定して25℃において、3,000 psi (105日母/cm²)よりも少ない凸げ彈性率を有する塩素化高密度ポリエチレンとの混合物を、

融解の利用によつて造られる。これらのポリマーの密度は0.940ないし0.955である。本発明の実施において適切なポリエチレンポリマーはポリエチレンのホモポリマーおよび1,000までのブテン-1を含有するコポリマーで、後者は0.5ないし6のメルトイソダクスを有する。

メルトイソダクスの導入量および密度がここに記載する通りである限り高密度ポリエチレンを造る例の方法も使用可能である。

ポリエチレンは通常の技術によつて塩素化が可能でありその際塩素化の主要部分はポリマーの結晶融点附近で起る。適切な塩素化剤は不活性試薬中にかかる高密度ポリエチレンの熱処理塩素化でその際ポリマーはまずその結晶温度より低い温度においてポリマーの全重量をベースとして2ないし2.5%の塩素含量を与えるのに十分な時間塩素化され；引続きそのようなポリマーを粒状の形態で、その結晶温度以上であるがしかしその結晶融点より少なくとも2で低い温度において、塩素化ポリマーの全重量をベースにして25ないし

特許昭53-21265 (2)

その混合物の温度を化学発泡剤の分解温度以下の維持する間に、1ないし10メガゲードの電熱線で照射しそしてその被その混合物を150℃ないし160℃の温度で維持した軟質焼成と接触させることによつて塩素化高密度ポリエチレンから交叉結合した、軟質で、可塑性で閉鎖細胞のフォームが造られる。塩素化高密度ポリエチレンは密度しくは500ないし6000 psi (33ないし420日母/cm²)の凸げ彈性率を有する。本発明の方法によつて与えられるフォームは2.6ないし5.0 psi (4.6ないし8.5 g/cm²)、密度しくは3ないし10 psi (4.5ないし6.0 g/cm²)の密度、5.0ないし4.00 psi (2.1ないし2.5 g/cm²)の引張り強さ、2.0ないし5.0%の引張伸びおよび、塑性しくは、0.05ないし2%の細胞寸法を有することを特徴とする。

本発明の実施において供給試薬として使用される高密度ポリエチレンは接触的方法によつて、例えば、0.1と6.0の間のメルトイソダクスを含つポリマーの生産を含むザーダラー (Ziegler)

48%の結合塩素含有量を与えるのに十分な時間連続的に塩素化する。

ここに規定した塩素化高密度ポリエチレンは実質的に破断のない閉鎖細胞フォームを造るために使用される。希望する結果を達成するためには、ポリマーは発泡条件において(L_0/L_1)で測定して少なくとも(BR)^{2/3}に等しい伸び率を示さなければならぬ。但し

$$\text{フォームの伸び率} = BR = \frac{\text{発泡シートの体積}}{\text{不発泡シートの体積}}$$

$$\text{ポリマーの伸び率} = \frac{L_0}{L_1} = \frac{\text{破断伸び}}{\text{ポリマーの当初長さ}}$$

低密度のフォームを造るためににはポリマーの高伸び率が要求される。これに記載される交叉結合した塩素化高密度ポリエチレンは多量の塩素を含有する場合には発泡条件附近においてポリマーの高い伸び率を示す。2.5%よりも少ない塩素を含むする高密度ポリエチレンはポリマーの高い伸び率を示さず従つて希望する低密度のフォームは生じないであろう。塩素化ポリエチレンまたはそれら

から造つたフォームの曲げ弹性率は塩基の多い減少と共に増加することもまた观察された。他方ににおいて高密度ポリエチレンをより多く含む高い程度に複合化を試みる場合にはポリマーの加工に困難を來す。

ここに使用される「化学弹性剤」の御語は定義においては液体または固體であるが、しかし、その分解速度以上に加熱されるとガスを発生する化粧品を示す。如何なる化学的分解性発泡剤も、もしもそれがポリマーの劣化を引き起こすことなく配合ができる。そしてもしも得られるフォームの保全性を維持するものであるから使用することができます。含めることができるのは、例えば、アツビスホルムアミド、トリヒドロジノーシムトリアジン、ヒドロゲン・ジカルボンアミドおよびヒドロカルビルテトラゾールのような化合物である。基本となるポリマーに適した発泡剤は発泡温度、発生ガス量、基本的ポリマーに対する親和性、および生成するフォームの強度する密度のような点を考慮して選択される。高い分解温度を有するアツビスホ

特許 第53-21265 (3)

ルムアミドのようを発泡剤の使用が望ましい。

塩基化ポリエチレン、および化学弹性剤は溶媒混和によつて混合することが望ましい。他の、例えば、加工助剤、可塑剤、安定剤、および着色添加剤のような添加剤はもしも希望するならば添加することが可能である。混合は、例えば、バンベリー (Banbury) ミキサー、混練ロール、配合ミル、またはスクリュー押出機の方法によつてなされる方法の何れによつても可能であり、均質な混合を達成し得、そして塩基化ポリエチレンまたは化学弹性剤の実質的分解または劣化が存在しない限り、本発明に従つた複合を混合上の制限は無い。混合が完了された後、混合物は希望する形に融解・成形することが望ましい。混合物をそのような形に成形する方法は、例えば、熱間圧縮機、カレンダーロールまたは押出機を含む。

何らかの特殊な厚味の成形発泡性物品に限定はされないけれども、0.025ないし0.4インチ (0.64ないし1.62 mm) の厚味を有する発泡性物品が現在の方法に対しては最も適していること

が判明した。1インチ (2.54 cm) の厚味を有する物品がこの方法によつて簡単に造られた。もしも成形された発泡性物品が薄すぎ場合には発泡剤のガスは物品を通して逸出しそして物品の好適な発泡を防ぐ。反対に、成形された発泡性物品が厚すぎると放散するガスは物品の表面だけを膨脹させ、しかもそのような物品の中心部は発泡活性化作用されずに残る。

上に記載された諸要請を満たすに従られる発泡性物品は次いで高エホルゼー電離線によつて、望ましくは環境温度において照射される。「電離線」の例は、例えば、電子線、ガンマ線、X・線、中性子線およびプロトン線のような電離容積を有する電離線に対する略称である。本発明の実施に對しては電子線が望ましいがしかしこれらの何れも使用可能であり、そしてさらに二つまたは二つ以上のこれらの活性化源の併用もまた适宜しい。

高ニカルヤー照射手段は本発明における重要手段である。この高ニカルヤー照射は避難室を作りこれは結合して塩基化高密度ポリエチレンに対

し程度の交叉結合を与えそして、結果としてこれにある程度の形状保持力を与える。もしも塩基性物質が発泡の行われる加熱条件下において完全に被覆するようになると良い発泡物質は一般に得られない。なぜならば発泡剤の分解に際して発生するガスは散逸するからである。さらに、特に連続方法の場合には、発泡したシートはロール上に取り上げることはできない。従つて、使用される加熱条件下で発泡剤の分解によつて発生するガスの圧力の下でシートが十分に膨脹し、そして同時にそれがなめらかに取上げられるようになる程度の強さを所有するよう適切な程度に交叉結合が与えられることが要求される。

要求される照射量は使われる個々の塩基化高密度ポリエチレンの性質、照射を適用する方法および照射によつて引き起される交叉結合を結ぶる。例えば、硬化防止剤のような物質が組成物中に存在するか否かによつて決まる。使用可能の照射量は：ないし1.0メガラド、望ましくは2.5ないし6.6メガラドそして最も好都合なのは4.6ないし

6.9 である。

150でないし850での過度に加熱される時の
均一化ポリエチレンの応力・歪曲線は増加照射量
に伴う引張り強さの増加とび最大屈折量に
おける破断時の最大伸張率(L_b/L_0)と側面にお
ける(L_b/L_0)の減少を反映する。増感剤の無い
場合に2.8メガラードよりも少ない照射量を使用す
る場合には、ポリマーは低い弹性を有し、「スー
ープ状」に生きそしてフォームの崩壊が起るであ
る。実質的に1.0メガラードの過剰の照射量を使用
する場合には、膨脹するガスがポリマーをその臨
界的伸張率を越えて引張りはすので引張り強さが起る
ようになる。

発泡性物品は伝熱媒体、即ち、立体的気泡効果をあげそして物品を膨脹させるのに適した温度で多くの発泡剤の分解温度以上の温度に加熱したガスまたは液体に接触させまたはその中に浸される。望ましくは、発泡性物品は本質的に酸素を含まない界面気中で伝熱媒体と接触させる。空気中にかける上には、もしも酸素が存在すると、その物語

は一つ以上の熱安定剤との複合を含む。次いで、熱活性化学発泡剤、およびもし必要ならばその他の添加剤を加えた後で、混合物を再度完全に混和する。その結果得られる形態物は希望する形に成形し、冷却し、そして次に軽く放射線交叉結合させ、その後にその物品を伝熱媒体と接触させまたはその中に投す。発泡剤の発泡を分解を引き起こすのに十分な時間をおいた後に、発泡物品を取り出しそして水洗する。

次の実施例はさらに説明のために与えられる。
別記しない限り通常およびものは重複による。

实施的「

マルトインゲンタスがもの高橋度ポリエチレン
挿入原料から造りそして約3.6%の化学的に結合
した塩素を含有する100%の塩素化ポリエチレン
を2部のステアリン酸カルシウムおよび3部の
エボキシド化大豆油〔ドレペツタス(Drapex®)
6・6〕と共に約120℃の温度に熱した二本ロ
ール配合ミル上で2分間にわたつて摩擦混合した
加熱分解性発泡剤、アスピスホルムアミドを1.0

特開昭53-21265 (4)

成形物品の膨脹を起こさせるのに要する加熱時間と熱量は塩素化高密度ポリエチレンの組成を使用した発泡剤の種類に依つて変化するであろう。伝熱液体は 150 度ないし 155 度、温ましくは 200 度ないし 240 度の温度に維持する必要がありせして約 225 度の温度が特に望ましい。

要求される速度について妥定である限りそしてそれ以上に効泡樹物質を汚染し、劣化させ、またはそれ以外で侵すことがない限り如何なる慣用の泡沫媒体も使用可能である。硝酸カリと亜硫酸ナトリウムの融解塩混合物が特に至ましい。効果した最終製品に付着した泡混合物は水またはアセトンのような溶剤によつて容易に洗い落すことができる。もしも希望するならば、例えは、空気、エアレンジアリコールかとびとの技術で既知のその他の液体のような伝熱媒体もまた使用可能である。

着置する発泡構造を造り出すための適切な操作は、通常した発泡化ポリエチレンと一つまた

部の温度で5分間の混合時間で融融物中に練り込んだ。80タの融融物を125℃の温度で操作する4インチ×6インチ(15×15 cm)の圧縮加压器中に入れた。80 psi (5.6 kp/cm^2)の圧力を5分間シート上に加えて維持した。圧力を解く前に押し板の温度を50℃に下げた。成形シートを5.5メガラド、250マイクロアンペアのピーム電流をもつた2メガ電子ボルトの高エネルギー走査電子によって大気中で交叉結合させた。交叉結合したシートはそれを約225℃の温度に維持した硝酸加銀と亜硝酸ナトリウムとの液相塩混合物($50/50$)から成る無触媒体中に浸すことによって発泡させた。約110秒の発泡時間の後に試料を取り出しをして水洗した。その結果得られた生成物は約50 psi (5.5 kp/cm^2)の引張り強さ、500-400%の引張り伸び率、0.4-0.6mmの細胞寸法、および約5.3 psi (52.8 g/cm^2)の密度を有する交叉結合した、可燃性で、筋肉細胞のフォームであつた。

天地例正

2インチ (5.08 cm) の二軸スクリュー造粒押出機を使用してメルトイントラクス6を有する高密度ポリエチレン注入原料から造りそして62%の化学的交又結合した塩素を有する塩素化ポリエチレンを、樹脂100部につき、2部のステアリン酸カルシウム、3部のエゴヤシ化大豆油 [パラブレックス (Paraplex[®]) G-60]、1部のBY5331 (2-ヒドロキシ-4-n-オクチル-オキシベンゾフェノン)、12部のルテウム210_g、0.55部のイルガノツクス (Irganox) 1010 [テトラキス(メチレン-6-(5,5'-ジ-第三アザル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)タタン]、および9.5部のアゼビスホルムアミドと共に溶解混練した。その結果生じた組成物を約150℃において2インチ (6cm) 布で0.11インチ (0.28cm) 原料の連続リボン状に押出した。リボンは9メガラド、25.0マイクロアンペアのビーム電流をもつた2メガ電子ガルトの高エネルギー走査電子によつて大気中で交又結合したリボンは空気炉中で

ポリニチレンよりも無定形の性質であり、柔しく成分れし。そしてより大きな粒子寸法であり、そのためより高いポリマー彈性率となる事実に悟せしめられ、それは高密度ポリエチレン粒子が均質に塩素化されるには十分微細でないためである。

使用される塩素化手段はまた著しく重要である。最も普遍の技術が使用可能であるけれども、そのような塩素化はポリマーの結晶帶歛束の近くで行つことが必要である。このパラメーターはたゞつてほとんど環境条件で行われるガス相の、BY-触媒作用の塩素化の利用を排除するであろう。なぜならばそのような方法は空きしい方法によつて生成するものと比べた場合極めて高い彈性率の塩素化ポリマーと低い発泡製品を生成するであろう。

放射能交又結合は化学的交又結合用、例えば過酸化物と比べた場合にはまだ本説明の実施に対して決定的をものである。過酸化物交又結合は過酸化物の反応性の活度および半減期分解の性質のために加工パラメーターを規定する。ポリマー加工

特開昭53-21265 (5)

240℃で強熱させた。110秒の発泡時間の後に試料を炉から取り出した。6.5-4.0 pcf (86-64 g/cm³) の密度を有する軟質で、可撓性の網状網眼フォームが得られた。

実施例1

発泡剤としてステパンのエキスパンダータス (Stepan's Expander[®]) 5 PT、即ちヒドロカルボルテラゾール、を使用しそして強度が240℃であつた点を除き、実施例1の手順、物質および量に従つて、軟質の、可撓性で閉鎖細胞の5.0 pcf (80 g/cm³) の密度を有するフォームが得られた。

本説明は若干の特徴を実施態様。例えば発泡製品の物理的性質に著しい影響を有するポリエチレン注入原料、塩素化技術および交叉結合の仕方との関係において記載された。高密度ポリエチレン注入原料は微細な粒子寸法の結晶質の、線状ポリエチレンであることを示す。低密度ポリエチレンの使用は高い剛性の発泡製品になるであろう。このことは高密度ポリエチレンはすつとく発泡

を妨げまたは発泡剤を劣化させることなく交叉結合させるであろうよう化学的交叉結合の完成品は未だ発見されていない。この問題は、しかしながら、放射能交叉結合によつて解決されている。

代理人 森 伸一

外3名